

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59267

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 L 71/02

識別記号

L Q E

庁内整理番号

9167-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-250200

(22)出願日 平成3年(1991)9月4日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 山本 博嗣

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 小沢 茂幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】硬化性組成物の柔軟性を低下させることなく、粘度を低下させる。

【構成】分子鎖に平均して2.4個の加水分解性珪素基を有する分子量30000の加水分解性珪素基含有のポリオキシプロピレン系重合体(I)及びその重合体100重量部に対し、分子鎖に平均して0.5~1.5未満の加水分解性珪素基を有する分子量2200~3200の主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を30重量部を含有する。

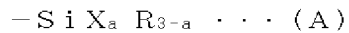
【効果】移行性の低い添加剤を使用するため、組成物をシーリング剤等に使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすことがない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】分子鎖に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有する分子量8000～50000の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)及びその重合体100重量部に対し、分子鎖に平均して0.5～1.5未満の加水分解性珪素基を有する分子量300～8000未満の主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を1～200重量部を含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】高分子重合体(I)の主鎖が本質的にポリエーテルである請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項3】高分子重合体(I)及び低分子化合物(II)の加水分解性珪素基が下記一般式で示される請求項1の室温硬化性組成物。



(式中Rは炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基、Xは加水分解性珪素基、aは1, 2または3を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】これまで末端加水分解性珪素基を有する各種の化合物を硬化させてシーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており工業的に有用な方法である。

【0003】このような化合物のうち、特に主鎖がポリエーテルである化合物は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤等へ利用する場合好ましい特性を備えている。

【0004】そのような湿分硬化性の樹脂としては、特開平3-72527号公報及び特開平3-47825号公報等に記載されている末端に加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の樹脂があげられる。このような末端に加水分解性基を有する化合物では、一般にその分子量が大きい程、硬化物の柔軟性が増すが樹脂の粘度は高いものとなり、作業性が著しく悪くなる。

【0005】また、そのような化合物の分子量が小さいと粘度は低くなるが、硬化物は柔軟性に劣ったものになってしまう。これまで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とするためには各種の可塑剤が用いられてきた。

【0006】そのような可塑剤としては、芳香族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が使用されている。しかしながら、これらの可塑剤は移行性があるためシーリング剤等に使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすという欠点がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の樹脂に対して、その柔軟性を低下させることなく樹脂組成物の粘度を低下させることができ、しかも移行性の非常に低い添加剤を検討した結果本発明に至った。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、分子鎖に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有する分子量8000～50000の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)及びその重合体100重量部に対し、分子鎖に平均して0.5～1.5未満の加水分解性珪素基を有する分子量300～8000未満の主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を1～200重量部を含有する室温硬化性組成物を提供するものである。

【0009】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は分子鎖に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有し、分子量8000～50000の湿分存在下室温で硬化する化合物であり、特に主鎖が本質的にポリエーテルからなることが好ましい。

【0010】本発明の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は末端水酸基のポリエーテルやポリオールとして知られる化合物に適当な方法で末端加水分解性珪素基を導入することによって得られる。

【0011】このような重合体は、例えば特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等に提案されている。

【0012】加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は下記に述べるように官能基を有するポリエーテル化合物の末端に加水分解性珪素基を導入して製造される。

【0013】ポリエーテル化合物は、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ボルフィリンなど触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。ポリエーテル化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

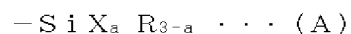
【0014】ポリエーテル化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物があげられる。

【0015】特に好ましいポリエーテル化合物はポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(1)や(4)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリエーテル化合物も使用できる。

【0016】本発明の加水分解性珪素基としては、湿分

で加水分解および架橋反応が起こる珪素基ならばよく、一般に知られている加水分解性珪素基が使用できる。

【0017】例えば、一般式(A)で表されるシリル基がよい。



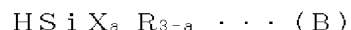
【0018】式中Rは炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0019】Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ハイドライド基などがある。

【0020】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロベニルオキシ基等が例示できる。aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0021】一般式(A)で示されるシリル基のポリエーテル化合物への導入の方法は特に限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

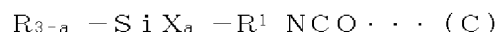
【0022】(1)官能基を有するポリエーテル化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(B)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



(式中R、X、aは前記に同じ)

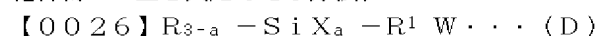
【0023】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基及び官能基を有する化合物をポリエーテル化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0024】(2)官能基を有するポリエーテル化合物の末端に一般式(C)で表される化合物を反応させる方法。



(式中R、X、aは前記に同じ。R<sup>1</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0025】(3)官能基を有するポリエーテル化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(D)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。



(式中R、R<sup>1</sup>、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カ

ルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)~選ばれた活性水素含有基。)

【0027】(4)官能基を有するポリエーテル化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(D)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0028】加水分解性珪素基数は加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)の分子鎖中に平均して1.5~8特に1.6~4であることが好ましい。

【0029】本発明の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)として、分子量8000~50000の有機重合体が使用できる。特に、分子量が該有機重合体の分子量が8000より低い場合は硬化物の伸びが低いものとなり分子量が50000以上の場合には高粘度のため作業性が著しく悪くなる。もっとも好ましい分子量は10000~40000である。

【0030】本発明では、上記加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)に対して、分子鎖に平均して0.5~1.5未満の加水分解性珪素基を有し、主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を非移行性の反応性減粘剤および可塑剤として使用する。

【0031】そのような加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)の製法としては、1官能の開始剤を使用しアルキレンオキシドの開環重合を行いポリエーテルモノオールとし、その後、水酸基を前記(1)~(4)の方法で加水分解性珪素基へ変換する方法などで製造する。

【0032】該ポリエーテルモノオールは炭素数1~20の脂肪族、脂環族および芳香族のアルコール、チオールアルコール、2級アミン、カルボン酸等を開始剤として、上記公知の方法でアルキレンオキシドを開環重合させて得られる。

【0033】前記(1)や(4)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合アリルアルコールなどの不飽和基を有するモノオールを開始剤として製造したポリエーテルモノオールを用いてもよく、この場合その末端水酸基は塩化ベンズイルと反応させるなどの方法で不活性な有機基に変換してもよい。

【0034】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)における加水分解性基数は分子鎖中に平均して0.5~1.5未満であり、特に0.5~1.2が好ましい。

【0035】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)の分子量としては300~8000未満が好ましい。該化合物の分子量が8000以上の場合には、減粘剤としての効果が低くなるため好ましくない。特に300~6000が好ましい。もっとも好ましい分子量は2000~4000である。

【0036】本発明では加水分解性珪素基含有の高分子

重合体(I)100重量部に対して、加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を1~200重量部使用する。好ましくは1~100重量部、特に1~80重量部が好ましい。

【0037】本発明の組成物では、公知の種々の硬化触媒、充填剤、添加剤さらに必要ならば可塑剤等を含むことができる。

【0038】硬化触媒としては、各種の金属のカルボン酸塩やアセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステル錯体、各種の酸および塩基物質が使用できる。具体的には、オクチル酸スズ、オクチル酸鉛やジアルキルスズジカルボン酸塩、ジブチルスズビスアセチルアセトナート等の金属塩、及び有機アミン等があげられる。これらの触媒は単独あるいは併用して使用できる。

【0039】充填剤としては、フェームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、含水珪酸及びカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ひまし油及びシラスバルーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維及びフィラメントのような繊維状充填剤が使用できる。

【0040】可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル等のグルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0041】添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等があげられる。本発明の室温硬化性樹脂組成物は、特に弾性シーラント用、接着剤用として使用できる。

【0042】

【実施例】以下に本発明の実施例をあげるが、これらに限定されるものではない。

〔参考例1〕2-エチルヘキサノールを開始剤として、特開平3-72527号公報記載の方法で複合金属シアン化物錯体触媒存在下にプロピレンオキシドを反応させてポリオキシプロピレンモノオールを製造し、次いで末

端水酸基にアリルクロライドを反応させ不飽和基を導入した後、更にメチルジメトキシシランを反応させて、主鎖がポリオキシプロピレンであり、末端基として、メチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量3200の添加剤Aを合成した。添加剤Aの粘度は25℃で620cpsであった。

【0043】〔参考例2〕2-エチルヘキサノールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを開環重合し、分子量3000のポリオキシプロピレンモノオールとし、更にこのモノオールに対して等モルのメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネートと反応させ、添加剤Bを合成した。添加剤Bの粘度は25℃で750cpsであった。

【0044】〔参考例3〕アリルアルコールを開始剤として、プロピレンオキシドを開環重合し、分子量2000の片末端アリルオキシ基含有のポリオキシプロピレンモノオールとし、続いてトリエチルアミン存在下、水酸基と等モルの塩化ベンゾイルと反応させた。反応混合物を5倍量のヘキサンで希釈し水洗してトリエチルアミン塩酸塩を除き、ヘキサンを留去して一方の末端がベンゾイルオキシ基のモノアリル体を得た。次に、常法により、塩化白金酸を触媒として、メチルジメトキシシランと反応させ、アリル基をメチルジメトキシシリルプロピル基に変換して分子量2200の添加剤Cを合成した。添加剤Cの粘度は25℃で700cpsであった。

【0045】〔実施例1~3〕グリセリンを開始剤とし複合金属シアン化物錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロピレントリオールの末端に1分子当たり平均2.4個のメチルジメトキシシリルプロピル基を導入した分子量30000のシリル基含有ポリオキシプロピレンポリエーテル化合物100重量部に対し、添加剤A~Cを30重量部及び硬化触媒としてジブチルスズジラウレート1重量部、添加剤としてフェノール系酸化防止剤1重量部を添加して、均一な混合物とし、硬化前の粘度、硬化後の物性(50%モジュラス、破断強度、伸び)、及び硬化物を溶剤に浸した時の重量変化(重量減少率)を測定した。

【0046】〔比較例4~5〕実施例1~3で添加剤A~Cの代わりに、添加剤を含まないもの及び添加剤として、ジオクチルフタレート(DOP)を含むものについて、実施例1~3と同様の検討を行った。得られた結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

10

20

30

40

|   | 例1    | 例2    | 例3    | 例4    | 例5    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 添加剤   | A     | B     | C     | なし    | DOP   |
| 粘度 (c p s, 25℃)   | 25000 | 27000 | 26500 | 37000 | 24000 |
| モジュラス(kg/cm <sup>2</sup> ) <sup>#1</sup>  | 0.78  | 0.81  | 0.84  | 1.50  | 0.75  |
| 破断強度(kg/cm <sup>2</sup> ) <sup>#1</sup>   | 4.2   | 4.5   | 4.8   | 6.2   | 4.8   |
| 伸び(%) <sup>#1</sup>   | 580   | 560   | 520   | 400   | 620   |
| 重量減少率(%) <sup>#2</sup>  | 8     | 10    | 10    | 6     | 28    |
| #1: 2mm厚シート物性 (J I S 3号ダンベル)<br>#2: 硬化物10gをテトラヒドロフラン100cm <sup>3</sup> に25℃<br>で24時間攪拌しながら浸漬し、取り出した後、減圧下で<br>乾燥した時の試験前の重量と比較した重量減少率を示す。 |       |       |       |       |       |

## 【0048】

【発明の効果】本発明により、加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の樹脂に対して、その柔軟性を低下させることなく樹脂組成物の粘度を低下させることができる。\*

\* しかも本発明で使用する添加剤は移行性が非常に低いため、本発明の組成物をシーリング剤等に使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすことがない。

**PAT-NO:** JP405059267A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 05059267 A  
**TITLE:** CURABLE COMPOSITION  
**PUBN-DATE:** March 9, 1993

**INVENTOR-INFORMATION:**

| NAME                | COUNTRY |
|---------------------|---------|
| WATABE, TAKASHI     |         |
| YAMAMOTO, HIROTSUGU |         |
| OZAWA, SHIGEYUKI    |         |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| NAME               | COUNTRY |
|--------------------|---------|
| ASAHI GLASS CO LTD | N/A     |

**APPL-NO:** JP03250200  
**APPL-DATE:** September 4, 1991

**INT-CL (IPC):** C08L071/02

**US-CL-CURRENT:** 524/261

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To obtain a curable composition lowered in viscosity without lowering its flexibility.

**CONSTITUTION:** 100 pts.wt. polyoxypropylene polymer containing 2.4 hydrolyzable silicon groups

on the average per molecular chain and having a molecular weight of 30000 and its polymer is mixed with 30 pts.wt. low-molecular compound containing 0.5 to below 1.5 hydrolyzable silicon groups, having a molecular weight of 2200-3200 and having a main chain comprising a polyether. Because it contains lowly migrating additives, it does not cause staining around the sealed part and does not adversely affect adhesiveness when it is used as a sealing agent or the like.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio